

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259709

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFG		C 0 8 J 5/18	CFG
B 2 9 C 41/12		7310-4F	B 2 9 C 41/12	
C 0 8 K 5/42	K L A		C 0 8 K 5/42	K L A
C 0 8 L 79/00	L R C		C 0 8 L 79/00	L R C
H 0 1 B 1/12			H 0 1 B 1/12	G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-67513

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 植谷 慶裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 中村 正雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 阿部 正男

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 半導電性樹脂シート及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】環境の変化に対しても、安定した導電性を有するポリイミドと（脱）ドーパ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートの製造方法を提供することにある。

【構成】本発明による半導電性樹脂シートの好ましい製造方法は、ポリアミド酸と脱ドーパ状態のポリアニリンとこの脱ドーパ状態のポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーパントを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記溶液の層を形成し、60～200℃の温度に加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを250～400℃の温度に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミドと脱ドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、弾性率が $200\text{kgf/mm}^2$ 以上であり、体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある半導電性樹脂シート。

【請求項2】ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンとを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記製膜溶液の層を形成し、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることを特徴とするポリイミドと脱ドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、弾性率が $200\text{kgf/mm}^2$ 以上であり、体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある半導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項3】ポリアミド酸とポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーバントを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記製膜溶液の層を形成し、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることを特徴とする半導電性樹脂シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイミドと共に、脱ドーブ状態又はドーブ状態のポリアニリンを含むポリマーブレンドからなり、半導電性を有し、強靱で機械的特性にすぐれる半導電性樹脂シートと、そのような半導電性樹脂シートの製造方法に関する。このような半導電性樹脂シートは、例えば、電池の電極材料、電磁シールド材、静電吸着用フィルム、帯電防止材、画像形成装置部品、電子デバイス等において好適に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミドにカーボン、カーボン繊維、グラファイト、金属粒子、金属酸化物粒子等の導電性充填剤を配合することによって、ポリイミドを導電性にすることができることは、既に知られている。しかしながら、これらの導電性充填剤をポリイミドに配合して、導電性を有するシートとしたとき、得られるシートは、機械特性に劣り、特に、シートに「しなやかさ」がなく、シートの加工時や使用時に、それに加わる張力に耐えることができず、切断したり、又は破れたりする問題がある。また、このような方法によれば、得られるポリイミドのシートにおいて、所要の表面抵抗率を再現性よく、且つ、均一に付与することが困難である。

【0003】他方、導電性ポリアニリンと他の樹脂とか

らなる半導電性ポリマーブレンドは、例えば、特開平4-63865号公報に記載されているように、既に知られている。この半導電性ポリマーブレンドは、脱ドーブ状態、即ち、ドーバントによってドーピングされていないポリアニリンと他の樹脂との混合物を調製し、その後、これにドーバントにてドーピング処理を施してなるものである。水分や熱によってドーバントが脱ドーブしやすく、従って、その電気抵抗値が環境によって変化しやすいという問題を有している。更に、上記方法によって導電性ポリマーブレンドを得るには、製膜、ドーピング、洗浄及び乾燥という多くの工程を要するという問題もある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の半導電性樹脂シートにおける上述したような問題を解決するためになされたものであって、環境の変化に対しても、安定した半導電性を有する半導電性樹脂シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による半導電性樹脂シートは、ポリイミドと脱ドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、弾性率が $200\text{kgf/mm}^2$ 以上であり、体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあることを特徴とする。

【0006】このような半導電性樹脂シートは、本発明に従って、ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンとを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記製膜溶液の層を形成し、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることによって得ることができる。

【0007】更に、本発明によれば、ポリイミドと共に、ドーブ状態のポリアニリン、即ち、ドーバントによってドーブされているポリアニリンを含むポリマーブレンドからなり、より高い導電性を有する半導電性樹脂シートの製造方法も提供される。このような半導電性樹脂シートは、本発明に従って、ポリアミド酸とポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーバントを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記製膜溶液の層を形成し、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることによって得ることができる。

【0008】本発明によれば、上記ポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートにおいて、脱ドーブ状態又はドーブ状態のポリアニリンは、 $1 \sim 90$ 重量%の範囲であることが好ましい。

【0009】本発明において、半導電性樹脂シートとは、体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある樹脂シートをいう。

【0010】ポリアミド酸は、既に知られているように、テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミンとのほぼ等モル混合物を有機極性溶媒に溶解させ、溶液状態で反応させることによって、溶液として得ることができる。従って、ポリアミド酸は、ポリイミドの前駆体として調製されるものであって、このようなポリアミド酸を加熱することによって、不溶不融のポリイミドを形成する。

【0011】本発明によれば、このようなポリアミド酸として、特に、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応によって得られるポリアミド酸が好ましく用いられる。

【0012】本発明によれば、上述したようにして、ポリアミド酸の溶液を調製し、別に、脱ドーパ状態のポリアニリンの溶液か、又は脱ドーパ状態のポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーパントを含む溶液を調製し、これらの溶液を混合して、製膜溶液とし、これを適宜の基材、例えば、ガラス、金属、樹脂等からなるシートの表面や、又はガラス、金属、樹脂等からなる管の外表面又は内表面上にキャストイングし、乾燥させ、加熱し、ポリアミド酸をイミド化することによって、ポリイミドとポリアニリンとのポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートを得ることができる。上記管状の基材を用いるときは、チューブ状の製品を得ることができるが、本発明においては、このようなチューブ状の製品もシートに含めることとする。

【0013】ポリアミド酸の調製において、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物等を挙げることができる。これらは単独で用いられてもよく、また、複数が併用されてもよい。 \*

\*【0014】上記芳香族ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ベンチジン、3,3'-ジメトキシベンチジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等を挙げることができる。これらも、単独で用いられてもよく、また、複数が併用されてもよい。

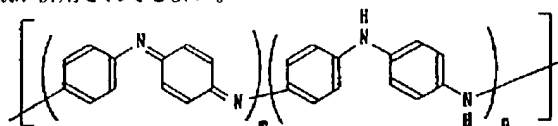
【0015】また、上記有機極性溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピリリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド等を挙げることができる。これらの有機極性溶媒には、必要に応じて、クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類等を混合することができる。これらの溶剤も、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0016】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを上記溶媒中で溶液状態で反応させて、ポリアミド酸の溶液を得る際の有機溶媒中での上記無水物とジアミンとからなる原料量の濃度は、通常、5~30重量%、好ましくは10~25重量%の範囲である。用いる無水物とジアミンともによるが、通常、80℃以下、好ましくは、5~50℃の範囲の温度で約2~10時間反応させることによって、ポリアミド酸を溶液として得ることができる。

【0017】芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを溶液状態で反応させるとき、反応の進行と共に、溶液の粘度が上昇するが、本発明においては、温度30℃にてN-メチル-2-ピリリドン溶液として測定した固有粘度が0.5以上のポリアミド酸溶液を調製し、これを用いることが好ましい。このように、固有粘度が0.5以上のポリアミド酸溶液を用いることによって、機械強度の信頼性がすぐれるシートを得ることができる。

【0018】次に、本発明において用いるポリアニリンは、一般式(1)

【0019】  
【化1】



【0020】(式中、m及びnはそれぞれ繰り返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m+n=1$ である。)で表されるキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位を主たる繰り返し単位として有し、脱ドーパ状態において溶剤に可溶性のポリ

※+n=1である。)で表されるキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位を主たる繰り返し単位として有し、脱ドーパ状態において溶剤に可溶性のポリ

アニリンである。以下、このようなポリアミドをキノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリンとすることがある。このようなポリアニリンの性質と製造については、特開平3-28229号公報に詳細に記載されている。

【0021】特に、本発明において用いるポリアニリンは、特開平3-28229号公報に記載されているように、脱ドーブ状態において457.9nmの波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、1600cm<sup>-1</sup>よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度I<sub>a</sub>と1600cm<sup>-1</sup>よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度I<sub>b</sub>の比I<sub>a</sub>/I<sub>b</sub>が1.0以上であることが好ましい。更に、本発明において用いるポリアニリンは、N-メチルピロリドン中、30℃で測定した極限粘度[η]が0.40dl/g以上であることが好ましい。かかるレーザー・ラマンスペクトル特性を有するポリアニリンは、特開平3-28229号公報に詳細に記載されているように、従来より知られているポリアニリンに比べて、高分子量であり、溶剤可溶性である点で区別され、更に、構造的にも区別され得る。

【0022】本発明において用いる上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリンであって、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、所定の極限粘度と前述したレーザー・ラマンスペクトル特性を有するポリアニリンは、特開平3-28229号公報に詳細に記載されているように、酸解離定数pKa値が3.0以下であるプロトン酸の存在下に溶剤中にてアニリンに温度を5℃以下、好ましくは0℃以下の温度を保持しつつ、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が0.6V以上である酸化剤の水溶液をアニリン1モル当たり、酸化剤の1モルを、酸化剤1分子を還元するのに必要な電子数で割った量として定義される当量で、2当量以上、好ましくは2~2.5当量徐々に加えて、上記プロトン酸にてドーブされたアニリンの酸化重合体（以下、ドーブされたポリアニリンという。）を生成させ、次いで、このドーブされたポリアニリンを塩基性物質によって脱ドーブすることによって得ることができる。

【0023】このように、プロトン酸の存在下にアニリンを酸化重合して、ドーブ状態のポリアニリンを得、次いで、このポリアニリンを脱ドーブして得られるポリアニリンは、高分子量を有し、しかも、種々の有機溶剤に溶解する。かかる有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等を挙げることができる。このような脱ドーブ状態のポリアニリンの溶解度は、ポリアニリンの平均分子量や溶剤にもよるが、重合体の0.5~100%が溶解し、1~30重量%

の溶液を得ることができる。本発明において用いるこのような脱ドーブ状態のポリアニリンは、それ自体が半導電性を有する。

【0024】本発明によれば、前述したように、ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンと（このポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーバントと）を含む製膜溶液を調製し、この製膜溶液を適宜の基材、例えば、ガラス板上にキャストイングし、製膜溶液の層を基材上に形成し、60~200℃の温度に加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを250~400℃の温度に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることによって、ポリイミドと（脱）ドーブ状態の導電性ポリアニリンとのポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートを得ることができる。

【0025】本発明において、ポリアニリンをドーピングして、導電性とするためのドーバントとしては、プロトン酸を好ましく用いることができる。ドーバントとして好ましいプロトン酸は、酸溶解定数pKa値が4.8以下であるプロトン酸である。そのようなプロトン酸として、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、リンフッ化水素酸、過塩素酸等の無機酸のほか、酸溶解定数pKa値が4.8以下である有機酸を挙げることができる。

【0026】本発明において用いる有機酸は、例えば、有機カルボン酸又はフェノール類であって、好ましくは、酸解離定数pKa値が4.8以下であるものである。このような有機酸としては、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、脂環式等の一又は多塩基酸を含む。このような有機酸は、水酸基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等を有していてもよい。従って、かかる有機酸の具体例として、例えば、酢酸、n-酪酸、ペンタデカフルオロオクタン酸、ペンタフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノブromo酢酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、アセチル酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸、ギ酸、シュウ酸、安息香酸、m-ブromo安息香酸、p-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ピクリン酸、o-クロロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、トリメチル安息香酸、p-シアノ安息香酸、m-シアノ安息香酸、チモールブルー、サリチル酸、5-アミノサリチル酸、o-メトキシ安息香酸、1,6-ジニトロ-4-クロロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、p-オキシ安息香酸、ブromoフェノールブルー、マンデル酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、α-アラニン、β-アラニン、グリシン、グリコール酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン-N,N'

ー二酢酸、エチレンジアミン-N,N',N' -四酢酸等を挙げることができる。

【0027】また、有機酸は、スルホン酸又は硫酸基を有するものであつてもよい。このような有機酸としては、例えば、アミノナフトールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、アリルスルホン酸、ラウリル硫酸、キシレンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘパタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフトレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸、ジエチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ジブチルベンゼンスルホン酸、メチルナフトレンスルホン酸、エチルナフトレンスルホン酸、プロピルナフトレンスルホン酸、ブチルナフトレンスルホン酸、ペンチルナフトレンスルホン酸、ヘキシルナフトレンスルホン酸、ヘプチルナフトレンスルホン酸、オクチルナフトレンスルホン酸、ノニルナフトレンスルホン酸、デシルナフトレンスルホン酸、ウンデシルナフトレンスルホン酸、ドデシルナフトレンスルホン酸、ペンタデシルナフトレンスルホン酸、オクタデシルナフトレンスルホン酸、ジメチルナフトレンスルホン酸、ジエチルナフトレンスルホン酸、ジプロピルナフトレンスルホン酸、ジブチルナフトレンスルホン酸、ジペンチルナフトレンスルホン酸、ジヘキシルナフトレンスルホン酸、ジヘプチルナフトレンスルホン酸、ジオクチルナフトレンスルホン酸、ジノニルナフトレンスルホン酸、トリメチルナフトレンスルホン酸、トリエチルナフトレンスルホン酸、トリプロピルナフトレンスルホン酸、トリブチルナフトレンスルホン酸、カンファースルホン酸、アクリルアミド- $\epsilon$ -ブチルスルホン酸等を挙げることができる。

【0028】また、本発明においては、分子内に2つ以上のスルホン酸基を有する多官能有機スルホン酸も用いることができる。このような多官能有機スルホン酸としては、例えば、エタジルスルホン酸、プロパジルスルホン酸、ブタジルスルホン酸、ペンタジルスルホン酸、ヘキサジルスルホン酸、ヘパタジルスルホン酸、オクタジルスルホン酸、ノナジルスルホン酸、デカジルスルホン酸、ベンゼンジルスルホン酸、ナフトレンジルスルホン酸、トルレンジルスルホン酸、エチルベンゼンジルスルホン酸、

プロピルベンゼンジルスルホン酸、ブチルベンゼンジルスルホン酸、ジメチルベンゼンジルスルホン酸、ジエチルベンゼンジルスルホン酸、ジプロピルベンゼンジルスルホン酸、ジブチルベンゼンジルスルホン酸、メチルナフトレンジルスルホン酸、エチルナフトレンジルスルホン酸、プロピルナフトレンジルスルホン酸、ブチルナフトレンジルスルホン酸、ペンチルナフトレンジルスルホン酸、ヘキシルナフトレンジルスルホン酸、ヘプチルナフトレンジルスルホン酸、オクチルナフトレンジルスルホン酸、ノニルナフトレンジルスルホン酸、ジメチルナフトレンジルスルホン酸、ジエチルナフトレンジルスルホン酸、ジプロピルナフトレンジルスルホン酸、ジブチルナフトレンジルスルホン酸、ナフトレントリスルホン酸、ナフトレントテトラスルホン酸、アントラセンジルスルホン酸、アントラキノンジルスルホン酸、フェナントレンジルスルホン酸、フルオレノンジルスルホン酸、カルバゾールジルスルホン酸、ジフェニルメタレンジルスルホン酸、ビフェニルジルスルホン酸、ターフェニルジルスルホン酸、ターフェニルトリスルホン酸、ナフトレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、フェナントレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸-ホルマリン縮合物、フルオレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、カルバゾールスルホン酸-ホルマリン縮合物等を挙げることができる。芳香環におけるスルホン酸基の位置は任意である。

【0029】更に、本発明において、有機酸はポリマー酸であってもよい。このようなポリマー酸としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、ポリアリルスルホン酸、ポリメタリルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリハロゲン化アクリル酸、ポリイソブレンスルホン酸、N-スルホアルキル化ポリアニリン、核スルホン化ポリアニリン等を挙げることができる。ナフイオン（米国デュポン社登録商標）として知られている含フッ素重合体も、ポリマー酸として好適に用いられる。

【0030】本発明においては、上記のようなプロトン酸からなるドーパントを製膜溶液に含有させる方法として、特開平3-28229号公報に示されるように、例えば、トリエチルアミンのような塩基性物質をドーパントと共に加える方法も、好適に用いることができる。

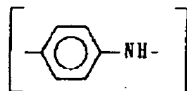
【0031】このようなプロトン酸は、前記一般式(I)で表わされるポリアニリンのキノンジイミン構造のイミン窒素へのプロトン化によって、ポリアニリンを導電性とする。通常、前述したように、アニリンを溶液中で酸化重合して得られる前記一般式(I)で表わされるキノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンにおいては、式中、mとnの値はほぼ相等しい。

【0032】このように、キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンは、キノンジイミン構造を多く有するので、プロトン酸によるドーピングによって、

高導電性を有するポリアニリンを与える。本発明においては、式

【0033】

【化2】



【0034】で表わされるイミノ-p-フェニレン構造単位を主たる繰返し単位として有する溶剤可溶性のポリアニリン（以下、イミノ-p-フェニレン型のポリアニリンとすることがある。）は、上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンに比べて、種々の有機溶剤に一層よく溶解するので、上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンと共に、又は上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンに代えて、用いることができる。

【0035】このようなイミノ-p-フェニレン型のポリアニリンは、特開平3-52929号公報に記載されているように、前記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンを還元剤にて還元することによって得ることができる。本発明においては、このようなイミノ-p-フェニレン型のポリアニリンも、N-メチルピロリドン中、30℃で測定した極限粘度〔η〕が0.40 dl/g以上であることが好ましい。

【0036】上記還元剤としては、フェニルヒドラジン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジン化合物、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム等の還元性水素化金属化合物等が好適に用いられる。還元反応後に残渣を生じないので、ヒドラジン水和物又はフェニルヒドラジンが還元剤として特に好ましく用いられる。

【0037】このようなイミノ-p-フェニレン型のポリアニリンを用いるときは、これを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記製膜溶液の層を形成し、加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、次いで、その樹脂シートを基材から剥離し、その後、この樹脂シートを更に加熱して、ポリアミド酸をイミド化させる際に、空気酸化によって、キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンとなり、製膜溶液がドーパントを含むときは、このキノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンをドーピングして、導電性のポリアニリンを形成し、半導電性の樹脂シートを与える。

【0038】本発明による半導電性樹脂シートの形状は特に限定されるものではなく、前述したように、平面的若しくは曲面を有するシート状のほか、チューブ状であってもよい。また、不連続であっても、連続していてもよい。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、以上のように、ポリイミドと脱ドーパ状態のポリアニリンと（このポリアニ

リンをドーピングして導電性とすることができるドーパントと）を含む製膜溶液から製膜することによって、簡単にポリイミドと（脱）ドーパ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートを得ることができる。

【0040】特に、本発明に従って、脱ドーパ状態のポリアニリンを用いて得られる半導電性樹脂シートは、本来、ドーパントを含まないために、水分等の環境条件の変動にかかわらず、その半導電性は実質的に一定である。他方、本発明に従って、脱ドーパ状態のポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性とするドーパントを含む製膜溶液を用いて、半導電性樹脂シートとするときは、製膜後にドーピングする方法と異なり、製膜によって、直ちに、半導電性樹脂シートを得ることができ、しかも、得られる半導電性樹脂シートにおいては、ドーパントが水分や熱等の環境の影響によって脱ドーパし難く、かくして、環境に対して安定した半導電性を有する。

【0041】

20 【実施例】以下に参考例と共に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】参考例1

（アニリンの酸化重合によるドーパ状態のポリアニリンの製造）攪拌装置、温度計及び直管アダプターを備えた10リットル容量セパラブル・フラスコに蒸留水6000g、36%塩酸360ml及びアニリン400g（4.295モル）をこの順序にて仕込み、アニリンを溶解させた。別に、氷水にて冷却しながら、ビーカー中の蒸留水1493gに97%濃硫酸434g（4.295モル）を加え、混合して、硫酸水溶液を調製した。この硫酸水溶液を上記セパラブル・フラスコに加え、フラスコ全体を低温恒温槽にて-4℃まで冷却した。

【0043】次に、ビーカー中にて蒸留水2293gにペルオキシ二硫酸アンモニウム980g（4.295モル）を加え、溶解させて、酸化剤水溶液を調製した。フラスコ全体を低温恒温槽で冷却して、反応混合物の温度を-3℃以下に保持しつつ、攪拌下にアニリン塩の酸性水溶液に、チュービングポンプを用いて、直管アダプターから上記ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を1ml/分以下の割合にて徐々に滴下した。最初、無色透明の溶液は、重合の進行に伴って緑青色から黒緑色となり、次いで、黒緑色の粉末が析出した。この粉末析出時に反応混合物において温度の上昇がみられるが、反応系内の温度を-3℃以下に抑えた。かくして、7時間を要して、ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下を終了した後、更に1時間、-3℃以下の温度にて攪拌を続けた。

【0044】得られた粉末を濾別し、水洗、アセトン洗浄し、室温で真空乾燥して、硫酸にてドーパされた導電

11

性ポリアニリン430gを黒緑色の粉末として得た。

(ドーブ状態の導電性ポリアニリンのアンモニアによる脱ドーピング)上記ドーブ状態の導電性ポリアニリン粉末350gを2Nアンモニア水4リットル中に加え、オートホモミキサーにて回転数5000rpmにて5時間攪拌した。混合物は、黒緑色から青紫色に変化した。ブフナー漏斗にて粉末を分別し、ビーカー中に攪拌しながら、蒸留水にて汚液が中性になるまで繰り返し洗浄し、続いて、汚液が無色になるまでアセトンにて洗浄した。この後、粉末を室温にて10時間真空乾燥して、黒褐色の脱ドーブされたポリアニリン粉末280gを得た。

#### 【0045】参考例2

(ポリイミド前駆体溶液Aの調製)3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンのほぼ等モル混合物をN-メチル-2-ピロリドン溶液(濃度20重量%)中で温度20~60℃で12時間反応させて、粘度1000ポイズ(温度25℃、B型粘度計での測定値)、固定粘度2.1のポリイミド酸溶液を調製した。

【0046】(ポリイミド前駆体溶液Bの調製)ピロメリット酸二無水物と3,3',4,4'-ジアミノジフェニルエーテルのほぼ等モル混合物をN-メチル-2-ピロリドン溶液(濃度20重量%)中で温度5~20℃で10時間反応させて、粘度2000ポイズ(温度25℃、B型粘度計での測定値)、固有粘度2.5のポリイミド酸溶液を調製した。

#### 【0047】実施例1

N-メチル-2-ピロリドン180gにフェニルヒドラジン2.98gを溶解させ、次いで、参考例1にて得られたポリアニリン粉末20gをこれに溶解させて、10重量%の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液を得た。次いで、このポリアニリン溶液に参考例2にて得られたポリイミド前駆体溶液A100gを添加し、1時間攪拌して、脱ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。

【0048】この製膜溶液を用いて、次のようにして製膜した。即ち、上記製膜溶液を120μmのギャップのナイフコーターを用いてガラス板上にコーティングした後、150℃で20分、200℃で20分、250℃で20分、最後に300℃で20分処理して、溶剤除去とイミド化を行なった後、ガラス板から剥離して、脱ドーブ状態のポリアニリンとポリイミドとのポリマーブレンドからなる厚さ15μmの半導電性樹脂シートを得た。

【0049】この半導電性樹脂シートは、脱ドーブ状態のポリアニリン50重量%とポリイミド50重量%とからなり、体積抵抗率は $3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、引張試験の結果、強度24kgf/mm<sup>2</sup>、弾性率520kgf/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0050】実施例2

実施例1と同様にして10重量%濃度の脱ドーブ状態の

12

ポリアニリン溶液200gを調製した。次いで、このポリアニリン溶液に参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液B300gを添加し、1時間攪拌して、脱ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。

【0051】この製膜溶液を用いて、次のようにして製膜した。即ち、上記製膜溶液を240μmのギャップのナイフコーターを用いてガラス板上にコーティングした後、実施例1と同様にして、溶剤除去とイミド化を行なった後、ガラス板より剥離して、ポリイミドと脱ドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなる厚さ30μmの半導電性樹脂シートを得た。

【0052】この半導電性樹脂シートは、脱ドーブ状態のポリアニリン25重量%とポリイミド75重量%とからなり、体積抵抗率は $4 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、引張試験の結果、強度16kgf/mm<sup>2</sup>、弾性率260kgf/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0053】実施例3

実施例1と同様にして、10重量%濃度の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液200gを調製した。別に、p-トルエンスルホン酸一水和物(ドーバント)12.6gをN-メチル-2-ピロリドン113.5gに溶解して、10重量%p-トルエンスルホン酸溶液を調製した。次いで、これらの2つの溶液を混合して、ドーブ状態のポリアニリンの溶液を調製した。

【0054】この溶液に参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液A100gを添加した後、1時間攪拌して、ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。この製膜溶液を240μmのギャップのナイフコーターでガラス板上にコーティングした後、150℃で30分間、加熱して、溶剤を除去した。このようにして得られたシートをガラス板から剥離し、300℃で20分間加熱して、ポリイミドとp-トルエンスルホン酸でドーブされたポリアニリンとからなるポリマーブレンドの厚さ25μmの半導電性樹脂シートを得た。

【0055】この半導電性樹脂シートは、ドーブ状態のポリアニリン50重量%とポリイミド50重量%とからなり、厚さ25μmであった。この半導電性樹脂シートの体積抵抗率を測定したところ、 $8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、表面抵抗を測定したところ、 $2 \times 10^9 \Omega / \square$ であった。上記半導電性シートを蒸留水中に24時間浸漬した。乾燥させた後、体積抵抗率を測定したところ、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

#### 【0056】実施例4

実施例1と同様にして、10重量%濃度の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液200gを調製した。別に、ドデシルベンゼンスルホン酸(ドーバント)21.5gをN-メチル-2-ピロリドン193.5gに溶解して、10重量%ドデシルベンゼンスルホン酸溶液を調製した。次い

50

13

で、これらの2つの溶液を混合して、ドーパ状態のポリアニリンの溶液を調製した。

【0057】この溶液に参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液Aを100gを添加した後、1時間攪拌して、ドーパ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。この製膜溶液を240 $\mu$ mのギャップのナイフコーターでガラス板上にコーティングした後、150℃で30分間、加熱して、溶剤を除去した。このようにして得られたシートをガラス板から剥離し、300℃で20間加熱して、ポリイミドとドデシルベンゼンスルホン酸でドーパされたポリアニリンとからなるポリマーブレンドの厚さ25 $\mu$ mの半導電性樹脂シートを得た。

【0058】この半導電性樹脂シートは、ドーパ状態のポリアニリン50重量%とポリイミド50重量%とからなり、厚さ25 $\mu$ mであった。この半導電性樹脂シート

14

の体積抵抗率を測定したところ、 $2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、表面抵抗を測定したところ、 $2 \times 10^{10} \Omega / \square$ であった。

【0059】比較例1

蒸留水400gにp-トルエンスルホン酸100gを溶解させ、これにメタノール500gを加えて、ドーパント溶液を調製した。このドーパント溶液に実施例1で得られたポリイミドと脱ドーパ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートを60時間浸漬して、ポリアニリンのドーピングを行なった。得られた樹脂シートの体積抵抗率を測定したところ、 $7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、この樹脂シートを実施例5と同様にして蒸留水中に24時間浸漬し、乾燥させた後、表面抵抗を測定したところ、 $9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

// B29L 7:00



CLIPPEDIMAGE= JP408259709A

PAT-NO: JP408259709A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08259709 A

TITLE: SEMICONDUCTOR RESIN SHEET AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: October 8, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UETANI, YOSHIHIRO

NAKAMURA, MASAO

ABE, MASAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NITTO DENKO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07067513

APPL-DATE: March 27, 1995

INT-CL (IPC): C08J005/18; B29C041/12 ; C08K005/42 ;  
C08L079/00 ; H01B001/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high elasticity modulus resin sheet which has stable semiconductivity even under fluctuating environmental conditions and is suitable for use as an electrode material for batteries, etc., by forming a film from a solution containing a polyimide precursor and an undoped polyaniline.

CONSTITUTION: A solution containing a polyamic acid and an undoped polyaniline is cast on a substrate to form a layer of the solution. The layer is heated to 60-200°C to form a resin sheet on the substrate. The sheet is peeled off and then heated to 250-400°C to imidize the polyamic acid. Thus, the objective sheet is obtained which comprises a blend of a polyimide and an undoped polyaniline, and has a modulus of elasticity of

200kgf/mm<sup>2</sup> or  
higher and a volume resistivity of  
 $10^7$ - $10^{14}$ Ω.cm. Since  
the sheet contains no dopants, the semiconductivity thereof  
is stable even when  
environmental conditions including humidity fluctuate.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO